

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09. 8. 2004

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-274114
[ST. 10/C]: [JP2003-274114]

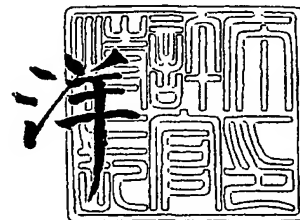
出 願 人
Applicant(s): 株式会社荏原製作所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3083601

【書類名】 特許願
【整理番号】 P045387
【提出日】 平成15年 7月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C02F 1/58
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 島村 和彰
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
 【氏名】 田中 俊博
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093573
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 添田 全一
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0002923

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

有機性廃棄物及び／又は有機性廃水処理の処理過程から回収したリン酸マグネシウムアンモニウムを、嫌気性処理工程及び／又は好気性処理工程からなる生物処理工程に添加し、無機栄養源として利用することを特徴とする回収リン酸マグネシウムアンモニウムの利用方法。

【請求項 2】

回収したリン酸マグネシウムアンモニウムの粒径を 0.5 mm 以下の粒子にして、且つ／又はリン酸マグネシウムアンモニウムを添加する液の pH を 10 以下として利用することを特徴とする請求項 1 記載の回収リン酸マグネシウムアンモニウムの利用方法。

【請求項 3】

有機性廃棄物及び／又は有機性廃水処理の処理過程から回収したリン酸マグネシウムアンモニウムを、無機栄養源として嫌気性処理槽及び／又は好気性処理槽を有する生物処理装置に添加することを特徴とする回収リン酸マグネシウムアンモニウムを利用する処理装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】回収リン酸マグネシウムアンモニウムの利用方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機栄養塩類を添加しなければ好氣的及び／又は嫌氣的生物処理が成り立たない廃水に対して、安価で容易に利用できる無機栄養塩類を利用する処理方法及び装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

汚水中に含まれる窒素、リンは河川、海洋、貯水池などにおける富栄養化問題の原因物質であり、污水处理工程で効率的に除去されることが望まれる。

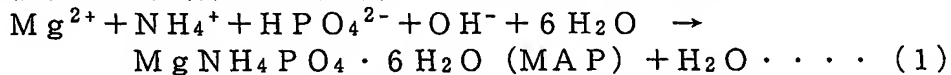
また、リン資源は21世紀中の枯渇が予想されている物質である。日本は、リンのほとんどを輸入に頼っており、今日では、有機性廃棄物及び廃水中からリンを、高効率に回収する方法が望まれている。

【0003】

従来、リンを含有する污水からリンを除去する方法としては、生物学的除去方法、凝集沈殿方法、晶析法、吸着法など様々な方法が開発されてきた。各処理方法にメリット、デメリットがあるが、晶析法は、基本的に汚泥発生がなく、除去したリンの再利用がしやすく、しかも安定した状態で除去（回収）できるという利点がある。

【0004】

（特許文献1）には、高濃度のリン及びアンモニア性窒素を含む廃水から、リン酸マグネシウムアンモニウム（以下「MAP」ともいう）としてリンを回収する方法が記載されている。このMAP法においては、液中のアンモニウムイオン、リン酸イオン、マグネシウムイオン、水酸基が式（1）のような形態で反応し、MAPが生成される。生成したMAPは緩効性肥料（苦土リン安系）として再利用可能である。



【0005】

下水汚泥や生ゴミ、畜産廃棄物、モルトやお茶殻等の有機性廃棄物を嫌気性消化すると、固形物の可溶化工程、有機酸生成工程、メタン生成工程を経て、最終的に二酸化炭素、メタンに分解される。ところで、これらの有機性廃棄物には、リン、窒素が含まれており、これらの物質は嫌気性消化工程で液側に溶出する。従来の技術によると、これらの汚泥を脱水したる液からMAPを生成し該MAPを回収していた。MAP生成には、上記のように液中にリン、アンモニア態窒素、マグネシウム、アルカリが必要であり、ろ液に不足する物質がある場合は添加していた。

【0006】

【特許文献1】特開2002-326089号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、石油化学系廃水や、紙パルプ廃水、清涼飲料廃水、アルコール飲料廃水などは、一般的に嫌氣的及び／又は好氣的に生物学的処理がなされる。嫌氣的生物処理は、嫌気性細菌の存在下に嫌気状態に維持することにより、嫌気性細菌を増殖させて排水中の有機物を分解する方法である。分解工程では、有機酸生成細菌によるメタン生成工程を経て、最終的には二酸化炭素とメタンに分解される。微生物にとって、リンは核酸、リン脂質、補酵素の構成成分であり、窒素はたんぱく質、核酸、補酵素の構成成分となる。そのため、廃水中のリン、窒素などの無機塩類が不足すると、菌体合成が困難となり、希望とする処理水質が得られない場合があった。好気性処理の場合も同様に、好気性細菌の増殖が抑制されて処理能力が低下する場合があった。

【0008】

上記の廃水には往々にしてリン、窒素が不足するため、好気性処理では原水のBODに対して $BOD:N:P=100:2.5\sim5:0.5\sim1$ 程度となるように、嫌気性処理では原水の $BOD:N:P=100:0.25\sim0.5:0.05\sim0.1$ 程度となるように、リン、窒素を添加している。しかしながら、廃水処理量が多いと薬品コストが膨大となるため、安価な薬品が切望されていた。

【0009】

本発明は、このような実情によりなされたものであり、本発明の目的は上記の課題を解決するために、無機栄養塩類を添加しなければ好氣的及び／又は嫌氣的生物処理が成り立たない廃水に対し、安価で容易に利用できる無機栄養塩類を利用する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、下記的手段によって上記の課題を解決することができた。

(1) 有機性廃棄物及び／又は有機性廃水処理の処理過程から回収したリン酸マグネシウムアンモニウムを、嫌気性処理工程及び／又は好気性処理工程からなる生物処理工程に添加し、無機栄養源として利用することを特徴とする回収リン酸マグネシウムアンモニウムの利用方法。

(2) 回収したリン酸マグネシウムアンモニウムの粒径を0.5mm以下の粒子にして、且つ／又はリン酸マグネシウムアンモニウムを添加する液のpHを10以下として利用することを特徴とする前記(1)記載の回収リン酸マグネシウムアンモニウムの利用方法。

(3) 有機性廃棄物及び／又は有機性廃水処理の処理過程から回収したリン酸マグネシウムアンモニウムを、無機栄養源として嫌気性処理槽及び／又は好気性処理槽を有する生物処理装置に添加することを特徴とする回収リン酸マグネシウムアンモニウムを利用する処理装置。

【0011】

本発明の骨子は、有機性廃棄物及び／又は有機性廃水の処理過程から回収したMAPを、無機栄養塩類を添加しなければ好氣的或いは嫌氣的生物処理が成り立たない廃水に対し、無機栄養塩類として利用すれば膨大なコストを大幅に低減できることを見出したことにある。特に、回収MAPの粒径を0.5mm以下にし、MAPを添加する液のpHを10以下にすることで、MAPが短時間で溶解できて一段と効果的であることを見出した。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、有機性廃棄物及び／又は有機性廃水処理の処理過程から回収したMAPを、無機栄養塩類を添加しなければ好氣的或いは嫌氣的生物処理が成り立たない廃水に対し添加することにより、安価で容易に利用できる無機栄養塩類を利用する方法を得ることができた。さらに、その際、MAPを0.5mm以下の粒子にして、なお且つMAPを添加する液のpHを10以下とすることでMAPが溶解するので、MAPを無機栄養塩類として容易に利用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の実施の形態を図面を参照にして詳細に説明する。なお、本発明の実施の形態を説明する全系統図において、同一機能を有するものは同一符号を用いて示す。

【0014】

図1は、石油化学系廃水や、紙パルプ廃水、清涼飲料廃水、アルコール飲料廃水等の有機性廃水を、嫌氣的生物処理によって浄化する方法を説明する系統図である。嫌気性生物処理は、酸発酵槽2及びUASB槽からなる(図3参照)。しかしながら、嫌気性生物処理は、必ずしも酸発酵槽2を必要としているわけではなく、原水5中の有機物が既に低分子化している場合は、直接UASB槽に投入しても良い。更に、UASB槽の代わりに、固定床法、流動床法、EGSB法(EGSBリアクター1)などを用いても良い。なお、

図1において、5は原水、6はMAP粒子、7は処理水、8は循環水である。

【0015】

本発明では、有機性廃棄物及び／又は有機性廃水の処理工程から回収したMAP6を無機栄養塩類として、上記の廃水5に添加する。

有機性廃棄物には、下水汚泥や生ゴミ、畜産廃棄物、モルトや茶殻等の有機性廃棄物がある。これらの固形物を嫌気性消化すると、固形物の可溶化工程、有機酸生成工程、メタン生成工程を経て、最終的に二酸化炭素、メタンに分解されると共に、液側には、リン、窒素等が溶出する。この溶液にマグネシウム、及び／又はアルカリを添加することでMAP6を生成し回収する。回収MAP6の性状は、リアクター、反応条件等によっても異なるが、平均粒径は0.05mm～5mm、純度は10～90%であった。

【0016】

ところで、MAPは難溶性塩であり、水に対する溶解度は小さい。MAPの溶解度（無水塩）を示すと、（共立出版株式会社発行、「化学大辞典」第9巻第817頁）によれば、0℃；0.0231g/100g、80℃；0.0195g/100gである。

しかしながら、MAPの溶解量はpH依存性があることが知られている。本発明者がMAP溶解量のpH依存性を調べたところ、pHが低いほどMAP溶解量が多く、pH=5；7000mg/リットル、pH=7；1600mg/リットル、pH=9；340mg/リットル、pH=10；160mg/リットル、pH=11；74mg/リットルであった。

【0017】

上記のように酸を用いてpHを低下させれば、MAPは比較的容易に溶解し、所定のリン濃度、アンモニア濃度を含む溶液を得ることができる。しかしながら、酸薬品を使用すること、MAP溶解槽が別途必要なこと、pHの低い溶液を生物処理槽に添加しなければならないこと、などから必ずしも効率的な方法ではなかった。

【0018】

そこで、MAP粒子を直接生物処理槽に投入し、MAPを直接溶解させる方法を試みた。しかしながら、MAP添加量が溶解度以下であっても、MAPがなかなか溶解しない場合があり、希望とするリン濃度、アンモニア濃度を得ることが困難であった。更に悪いことに、未溶解のMAPがスケールとなって、リアクター底部に堆積する場合もあった。

【0019】

本発明者等は、回収MAPの無機栄養剤としての効率的な溶解方法を、さらに鋭意研究した結果、MAPの粒径に応じてMAPの溶解速度が異なることを見出した。すなわち、図2に見られるように、溶解時間1時間では粒径0.11mmの場合；69%、粒径0.52mm；52%、粒径1.5mm；45%であり、同じ溶解時間ではMAP粒径が小さいほど溶解率が高く、短時間で溶解する傾向にあることが分かった。

【0020】

これは、MAPの比表面積と関係していると推測され、粒径が小さいほど比表面積が大きく、固液の接触面積が多く、MAPの拡散速度が速いと考えられる。好氣的、嫌氣的を問わず生物処理の反応時間は通常1時間以上であり、少なくとも1時間で投入したMAPの50%以上が溶解すると、効率的な溶解であると評価される。そこで、回収MAPを無機栄養源として利用する場合には、MAP粒径を0.5mm以下の粒子にする。MAP粒径は、全てのMAP粒径が0.5mm以下となっていることが好ましいが、平均粒径で0.5mm以下となっていればよい。

前述したように、回収MAPの粒径はばらつきがある。MAP粒径を0.5mm以下とするには、回収したMAPを篩い分けたり、分級したりする。また、粉碎後、篩い分け、分級等の操作を行っても良い。

【0021】

前述したようにMAPの溶解量はpH依存性があり、低pHほど溶解量が多い。一方で高アルカリ性の廃水では粒径を0.5mm以下としても溶解しない。高アルカリ性の廃水でも廃水中のNH₄-Nが少なくとも10mg/リットル以上となるように、MAPを溶

解させる液の pH は 10 以下とする。廃水或いは生物処理槽の pH が 10 以下であれば、特に pH 調整する必要がない。

【0022】

MAP 6 の添加場所は、原水 5、原水調整槽、循環水 8、UASB 槽（又は SBリアクター 1）内でもよいが、図 3 のように酸発酵槽 2 を備えた場合は、酸発酵槽 2 内の pH が 5～6 であり、容易に MAP が溶解するため、酸発酵槽 2 に添加するのが好ましい。

【0023】

図 4 は、有機性廃水を好気性処理する場合の処理フローである。添加する回収 MAP 6 は、嫌気性処理の場合と同様に、全ての粒径／又は平均粒径が 0.5 mm 以下とする。図 4 の例では、回収 MAP 6 の添加位置を曝気槽 3 としたが、原水 5 に供給しても良いし、返送ライン 9 に供給しても良い。また、原水調整槽があれば原水調整槽に添加してもよい。

回収 MAP 6 は、MAP 6 を回収した処理場と同一の処理場で利用しても良いし、回収 MAP 6 を輸送し、別の廃水処理場で利用しても良い。

【実施例】

【0024】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例により何等制限されるものではない。

【0025】

（実施例 1）

紙パルプ工場の製造工程廃水を嫌気性処理する際に、回収した MAP を 500 mg / リットルとなるように添加した。MAP は、消化汚泥の分離液より回収した。回収した MAP の粒径は 2.0 mm であったが、粉碎することで 0.2 mm 以下として利用した。原水 BOD 4200 mg / リットルに対し処理水の BOD は 420 mg / リットルであり、BOD 除去率は 90% であった。汚泥のメタン生成活性度を測定したところ、0.8 kg - BOD / kg - 汚泥 / d であった。また、処理水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ は 30 ng / リットル、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は 10 mg / リットルであり、無機栄養塩類は十分に足りていた。なお、嫌気性処理工程における pH は 7.5 であった。

【0026】

（比較例 1）

実施例 1 と同様に、紙パルプの製造工程廃水を嫌気性処理する際に、回収した MAP を 500 mg / リットルとなるように添加した。MAP は粉碎せず、2 mm のものを添加した。原水 BOD : 4000 mg / リットルに対し処理水の BOD は 2000 mg / リットルであり、BOD 除去率は 50% であった。汚泥のメタン生成活性度を測定したところ、0.5 kg - BOD / kg - 汚泥 / d であり、実施例 1 に比較して活性度が低かった。また、処理水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ は 0.1 mg / リットル以下、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は 0.1 mg / リットル以下であり、無機栄養塩類が不足していた。無機栄養塩類が不足したことで汚泥の活性度が低下したと判断される。なお、嫌気性処理工程における pH は 7.5 であった。

リアクター内の底部には、溶解しきれていない MAP が堆積しており、粒径が大きいことで溶解時間が不足していたと推測される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】本発明の回収 MAP を嫌気性処理工程の無機栄養源として利用する一実施態様の系統図である。

【図 2】MAP の平均粒径と溶解率の関係を示す、溶解時間別のグラフである。

【図 3】本発明の回収 MAP を嫌気性処理工程の無機栄養源として利用する別の実施態様の系統図である。

【図 4】本発明の回収 MAP を好気性処理工程の無機栄養源として利用する一実施態様の系統図である。

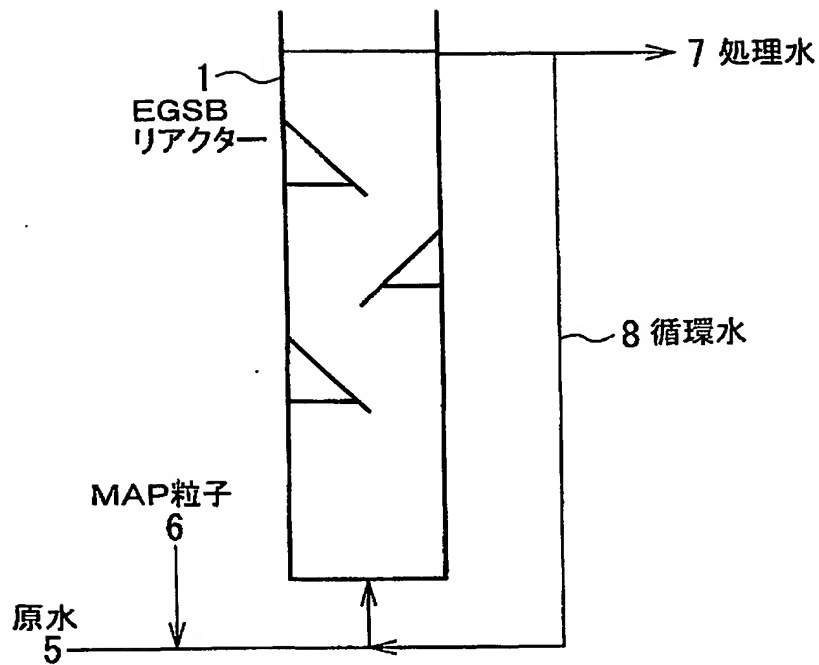
【符号の説明】

【 0 0 2 8 】

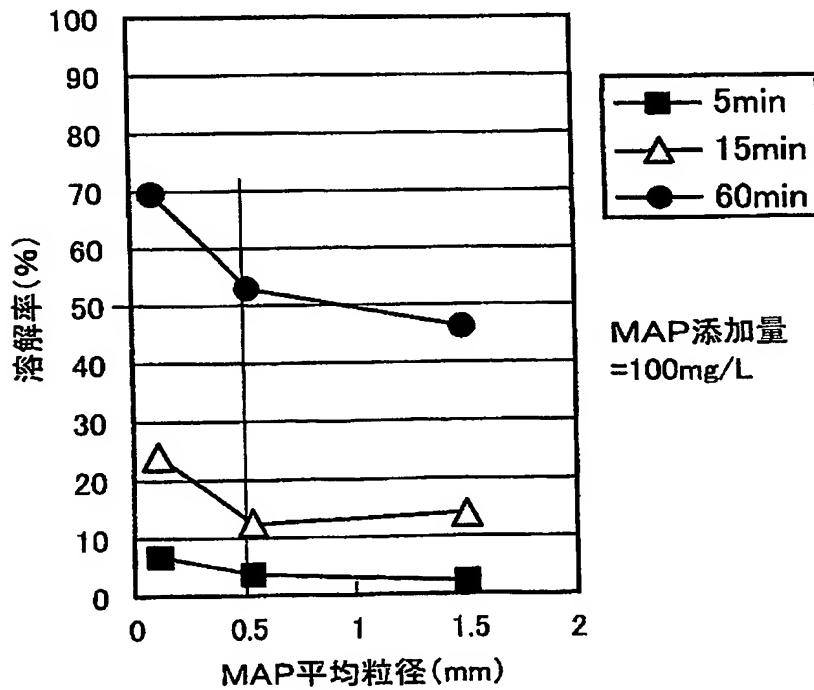
- 1 E G S B リアクター
- 2 酸発酵槽
- 3 曝気槽
- 4 沈殿池
- 5 原水
- 6 M A P 粒子
- 7 処理水
- 8 循環水
- 9 返送汚泥

【書類名】 図面

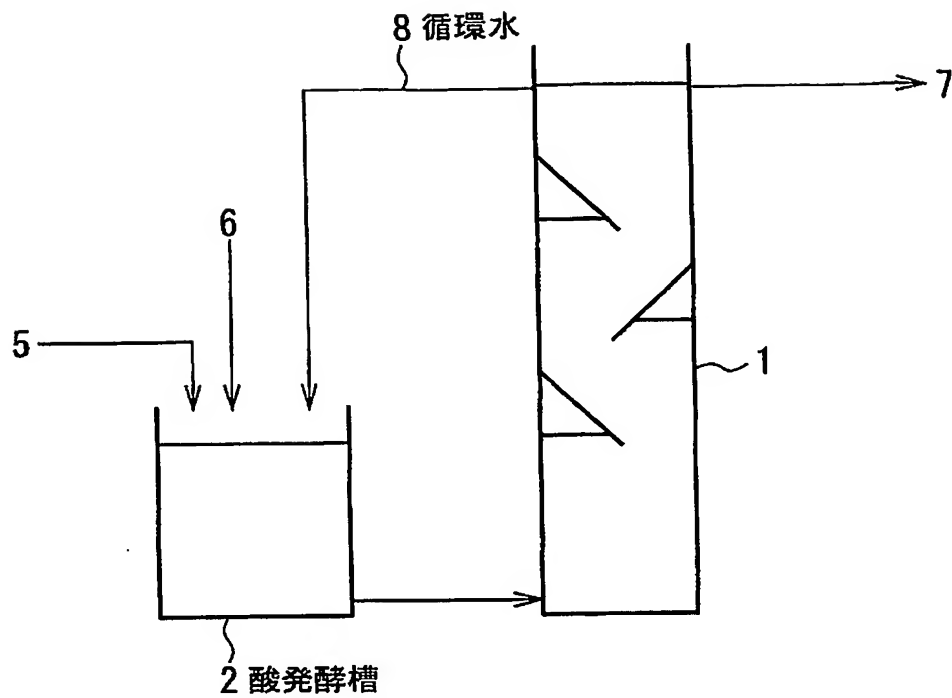
【図 1】



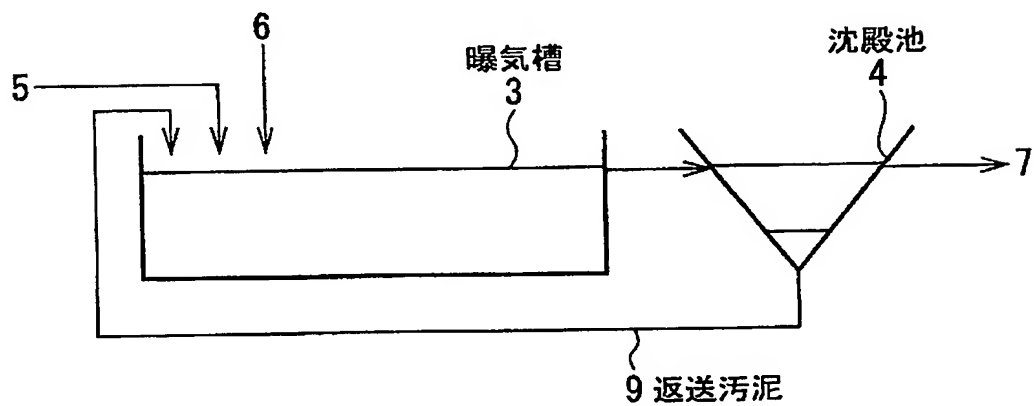
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 無機栄養塩類を添加しなければ好氣的及び／又は嫌氣的生物処理が成り立たない廃水に対し、安価で容易に利用できる無機栄養塩類を利用する方法を提供する。

【解決手段】 有機性廃棄物及び／又は有機性廃水処理の処理過程から回収したリン酸マグネシウムアンモニウムを、嫌氣性処理工程及び／又は好氣性処理工程からなる生物処理工程に添加し、無機栄養源として利用することを特徴とする回収リン酸マグネシウムアンモニウムの利用方法、及び装置。回収したリン酸マグネシウムアンモニウムの粒径を0.5 mm以下の粒子にして、且つ／又はリン酸マグネシウムアンモニウムを添加する液のpHを10以下として利用することが好ましい。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 7 4 1 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

| | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 |
| 氏 名 | 株式会社荏原製作所 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.